

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.

2.147.246

(21) N° d'enregistrement national
A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.

72.27039

AZ

(13) DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 27 juillet 1972, à 14 h 6 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 10 du 9-3-1973.

(51) Classification internationale (Int. Cl.).. C 09 k 3/00//B 29 d 27/00; B 65 d 81/00.

(71) Déposant : Société dite : BRISTOL-MYERS COMPANY, résidant aux États-Unis
d'Amérique.

Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet de Carsalade du Pont (A. Lourié et W. Flechner).

(54) Mélanges pour la préparation de produits gonflés tels que des ouates et procédé de
fabrication.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
28 juillet 1971, n. 166.960 aux noms de Joseph George Sfitzer, Marvin Small,
Lloyd F. Osipon et Dorothea C. Marra.

Dans ce qui suit et selon Chemical Specialties Manufacturers' Association, un propellant est un gaz liquéfié dont la tension de vapeur à une température de mercure à -78° C. De nombreux composés et mélanges rient à cette définition : ce sont des hydrocarbures et surtout les hydrocarbures halogénés ayant un ou deux atomes de carbone et un ou plusieurs atomes de chlore, fluor ou brode. Souvent ces halo gènes différents se trouvent dans la même molécule de manière à obtenir la tension de vapeur désirée.

A cause de leur grande volatilité, les propellants servent depuis plusieurs années à la fabrication de mousse de matières plastiques. Les propellants sont solubles dans beaucoup de résines synthétiques et par conséquent, peuvent être absorbés par des résines solides. Les résines contenant des propellants peuvent être chauffées sous pression pour vaporiser les propellants et former un produit gonflé dont les pores sont formés. Le brevet américain US 3335 101 décrit une application de procédé pour la fabrication de mousse de polyéthylène chloré. Selon les brevets américains US 2 387 730, 2 948 665 et 3 351 569, on gonfle ainsi des polyéthylènes et des polypropylènes. Le brevet américain US 3 160 688 se rapporte au gonflement du polystyrène, le brevet américain US 3352 802 au chlorure de polyvinyle et le brevet américain US 3 253 967 au polyoxyméthylène. Le brevet américain US 3 310 617 protège le gonflement de diverses résines thermoplastiques selon un procédé semblable ou modifié pour réaliser une répartition parfaite des propellants dans la résine fondue et éviter ainsi les problèmes de mélanges des procédés antérieurs.

Dans ces procédés, la quantité de propellant est relativement petite étant donné que la capacité d'absorption est limitée; la résine est fondue pour faciliter le gonflement du produit quand le propellant est vaporisé *in situ* pour former les pores. La résine doit alors se solidifier pour conserver la structure mousseuse.

Ensuite, dans le brevet américain US 3 072 565 du 6 Janvier 1953 prépare les produits gonflés par extrusion d'une résine de perfluorocarbone à l'état liquide et contenant 0,1 à 5% en poids de fluorométhane. Ce composé se dissout dans la résine à la température ambiante et sous la pression

BAD ORIGINAL

atmosphérique ; il est vaporisé pendant l'extrusion pour former un produit gonflé.

Raley et Shochetpole dans le brevet américain US 3 579 502 du 23 Avril 1968 décrivent un procédé semblable pour des mélanges de polyoléfines. Le brevet américain US 3 667 147 décrit la préparation de polyéthylène cellulaire au moyen de 1,2-dichloro-1,1,2,2-tétrafluoroéthane.

On a également proposé de fabriquer des fibres ultramicrocellulaires au moyen de propellants. Blades et White dans les brevets américains US 3 227 664 et 3 227 784 du 4 Janvier 1966 décrivent un procédé d'extrusion rapide dans ce but. On obtient des produits souples ultramicrocellulaires à partir d'un mélange de polymères cristallins organiques en chauffant celui-ci dans une enceinte fermée sous forme d'une solution liquide homogène. Cette solution est extrudée brusquement ce qui forme un très grand nombre de bulles. La vaporisation du liquide refroidit la masse à une température où le polymère se précipite et dure.

Les liquides activants doivent satisfaire à de nombreuses conditions dont la plus importante est de dissoudre moins de 1 % du polymère à la température d'ébullition ou en dessous. Autrement dit, ces liquides sont des non-solvants à la température d'ébullition ou en-dessous mais sont des solvants dans les conditions de l'extrusion. Pour produire des noyaux des bulles au moment de l'extrusion, on ajoute à la solution des polymères des agents nucléogènes solides comme, par exemple, un aérogel de silice. On obtient ainsi des cellules fermées excessivement petites. Des modifications de ce procédé sont décrites dans les brevets américains US 3 681 519 du 19 Mars 1963 de Blades et coll. ; US 3 575 211 du 26 Mars 1963 et 3 584 551 du 21 Mai 1968 tous deux au nom de Parrish ; US 3 575 212 du 26 Mars 1968 de Bonners ; US 3 451 195 du 12 Aout 1969 et US 3 467 744 du 16 Septembre 1969 de Woodell.

Certaines résines synthétiques sont solubles dans les propellants à la température ambiante. Bunting dans le brevet américain 2 716 657 fait remarquer que lorsque de semblables solutions sont volatilisées rapidement, on obtient de fines bulles de résine qui retiennent une certaine quantité de solvant, ce qui leur donne une surface collante ; pris

BAD ORIGINAL

comme le solvant continue à s'échapper des bulles, celles-ci se boursoufle et prennent un aspect peu satisfaisant. Bunting évite cet inconvenient en ajoutant un acide gras à la solution de la résine et en limitant la teneur de celle-ci dans le propellant entre 5 et 12 %. Les compositions semblables sont décrites par Hochberg et Ellerano dans le brevet américain US 2 775 355 du 11 Décembre 1956. Ces auteurs signalent que les particules formées sont de petites semi sphères creuses et solides dont les plus grands diamètres varient entre 1,5 et 6,2 millimètres. On n'obtient pas des masses gonflées cohérentes.

Dans le brevet américain US 3 419 506 du 31 Décembre 1968, Gardner prépare un film protecteur pour recouvrir et soigner les blessures. Dans ce but, il fait sortir d'un récipient sous pression un mélange contenant un polymère d'acétate de vinyle ou d'acrylate d'alkyle, 10 à 50 %, d'une charge solide finement divisée et un propellant pour former une solution ayant une viscosité d'au moins 1000 cP à la température ambiante. Selon Gardner, la charge solide est indispensable pour un produit gonflé de la résine filmogène.

Selon la demande US 5150 déposée aux Etats-Unis le 22 Janvier 1970 (non accordée) on obtient à partir d'une solution de propellant et d'une résine filmogène, des produits gonflés volumineux et cohérents ayant une matrice formée du polymère synthétique avec des pores ouverts ou fermés dans toute proportion voulue. Le produit peut contenir une matière additionnelle qui se dépose sur les pores et/ou les parois du produit d'où elle peut être extraite. On obtient ainsi des ouates et tampons ayant de nombreuses applications ; antimicrobicides, bactéricides ; fongicides, cosmétiques, détergents et autres agents de lavage, antibiotiques, astringents et médicaments variés.

Les militaires de la demande US 5150 avec ou sans matière additionnelle servent pour la fabrication de pièces moulées dans des moules ouverts ou fermés sous l'action de la pression du propellant. Selon cette demande, on peut régler la proportion des pores ouverts et fermés dans le produit final.

Dans la demande US 5150 on part d'une résine synthétique filmogène en solution dans un propellant dont le point d'ébullition est inférieur à 7° C. La matière additionnelle qui se dépose éventuellement dans les pores ou sur la surface

peut se trouver en solution ou en suspension dans le propellant ou bien en solution ou en suspension dans un autre liquide qui est lui-même dispersé dans le propellant. Ainsi, le produit de départ peut être une solution ou une émulsion eau-dans-
5 l'huile dans laquelle le propellant constitue la phase continue et l'autre liquide ou le solide constitue la phase discontinue. Etant donné que le propellant bout en-dessous de 7° C, le produit de départ doit être contenu dans un bidon résistant à une pression suffisante pour maintenir le propellant à l'état liquide. Quand ce produit est éjecté du bidon dans l'atmosphère normale, le propellant se volatilise rapidement et il se forme 10 un produit gonflé avec la matière additionnelle dans les pores et/ou sur les parois.

Selon la présente invention, une émulsion 15 du type huile-dans-l'eau, dans laquelle l'eau est la phase continue et la solution du polymère synthétique dans le propellant est la phase discontinue permet de préparer des produits poreux avec une forte proportion de pores ouverts à condition que l'on ajoute à l'eau un agent moussant ou 20 stabilisant la mousse.

Par conséquent, les constituants essentiels de l'émulsion huile-dans-l'eau de la présente invention sont :
1. une solution aqueuse contenant un agent moussant ou stabilisant la mousse, ce qui forme la phase continue et
25 2. une solution du polymère dans le propellant liquéfié, ce qui forme la phase discontinue. Ainsi, les phases aqueuses et huileuses peuvent, toutes deux former des mousses. Quand le mélange contenu dans le bidon sous pression est éjecté par une vanne dans l'atmosphère, le propellant liquide se vaporise 50 immédiatement et gonfle la phase huileuse et la phase aqueuse, ce qui précipite le polymère et forme le produit gonflé.

Etant donné que le propellant se trouve entièrement dans la phase huileuse, on peut croire que celle-ci se gonfle plus que la phase aqueuse. Cependant, une partie et 55 parfois même la plus grande partie du propellant qui se vaporise sera au gonflement de la phase aqueuse. On peut admettre que cela se passe suivant un mécanisme donné comme explication mais non confirmé par des expériences indiscutables. La phase huileuse est initialement dispersée sous forme de gouttelettes dans la 40 phase aqueuse. Quand le propellant se volatilise pour former une

bulle de gaz entourée par un film du polymère, le gaz s'échappe et passe dans la phase aqueuse. De plus, comme la concentration de gaz du propellant est plus grande dans la bulle entourée du polymère que dans la phase aqueuse, il se produit une constante diffusion de ce gaz vers la phase aqueuse. Il se produit ainsi une mousse dans la phase aqueuse. Si la mousse aqueuse est très stable, le volume des mousse peut être plus grand dans la phase aqueuse que dans la phase huileuse. D'un autre côté, si la mousse aqueuse est tout à fait instable, celle-ci tombe aussitôt formée; dans ce cas le volume de la mousse plastique peut être le plus grand.

Le contrôle des pouvoirs moussants et des volumes de mousse dans les phases aqueuse et huileuse permet de préparer un produit résineux gonflé avec une phase aqueuse dans les pores. Si la proportion de la phase aqueuse et du volume des mousse aqueuses est trop grande et/ou si les mousse aqueuses sont trop stables, il n'est pas possible de préparer un produit gonflé cohérent. Il en est de même si le polymère est dur et cassant. Pour obtenir un produit gonflé cohérent, la phase huileuse doit être telle que le polymère précipité des gouttelettes de la phase huileuse s'agglomère durant le mouillage et enferme la phase aqueuse dans les pores ouverts du produit. Généralement, il faut pour cela que le volume des mousse de la phase huileuse soit égal à 1 ou 3 fois le volume des mousse de la phase aqueuse.

Le polymère doit être mou et cohérent. Un polymère dur est corrigé par un plastifiant temporaire ou permanent.

Il n'est pas possible de fixer des limites précises pour les proportions des phases aqueuse et huileuse étant donné que le type et la quantité de propellant et d'agent moussant ont une importance. Il faut tenir compte du type du polymère et de sa plastification. Connaissant les effets de ces facteurs et en tenant compte des principes exposés plus haut, il est possible d'arriver par tâtonnements à la proportion convenable pour obtenir un produit gonflé cohérent.

Le produit gonflé peut avoir des pores ouverts ou fermés ou les deux dans n'importe quelles proportions. Celles-ci dépendent de la stabilité des mousse aqueuses et de la duréte du polymère éventuellement plastifié. Plus la

stabilité des mousse aqueuses est grande et plus le polymère est dur, plus il y aura de pores ouverts. Cependant, si la mousse aqueuse est trop stable ou si le polymère est trop dur, on ne peut pas préparer un produit gonflé cohérent. Il faut alors ou bien diminuer la stabilité de la mousse aqueuse ou bien ajouter un plastifiant. Si le produit doit servir pour l'application d'un emplâtre d'un médicament, il ne doit pas avoir une grande résistance mécanique, il peut être préparé à partir d'une mousse aqueuse relativement stable et d'un polymère peu plastifié. Dans ce cas, le produit a une forte proportion de pores ouverts. Par contre, si le produit sert pour un tampon de nettoyage par frottement, il doit avoir une grande résistance mécanique. En général, si le polymère est trop mou ou plastifié à l'excès, le produit ne convient pas pour le frottage. Il faut tâtonner pour trouver la stabilité de la mousse aqueuse et la plasticité du polymère pour une utilisation déterminée. Plus il y a de pores ouverts, moindre est la résistance. Si l'on veut avoir une grande résistance mécanique, il faut réduire la proportion des pores ouverts.

Il est avantageux que la phase aqueuse de l'émulsion ait une faible tension superficielle, de préférence moindre que la tension critique pour mouiller la résine. La tension superficielle doit toujours être inférieure à 45 dynes par centimètre. Le liquide a alors une tendance à se répandre sur toutes les surfaces exposées du produit et empêcher la cicatrisation des pores rompus en maintenant les pores ouverts et interconnectés. Si le mouillage est trop faible, le propellant reste enfermé dans les pores fermés qui sont en proportion dominante. Si le mouillage est trop fort, on ne peut pas obtenir un produit cohérent sauf si le mouillage est corrigé par une plus grande stabilité de la mousse aqueuse.

Le produit poreux gonflé de l'invention est constitué par une matrice du polymère réticulé avec des pores ouverts et/ou fermés. La plasticité et la fragilité du polymère ont une importance sur le nombre de pores de passage formés par les parois des pores rompus. Il faut aussi tenir compte de l'épaisseur des parois mais ce facteur est difficilement contrôlable sauf en ce qui concerne la concentration du polymère dans la solution de propellant. Généralement, plus le polymère est plastifié, plus les parois sont épaisses. Si le plastifiant

est volatil et fugace, la plasticité peut être réduite à la longue et les parois peuvent devenir plus dures.

Selon la présente invention, il est conseillé de commencer par déterminer la stabilité de la mousse et les proportions relatives des phases aqueuse et huileuse de l'émulsion qui doit former un produit gonflé cohérent. On fixe ensuite la proportion de la grandeur des pores en utilisant un plastifiant volatil. On peut ainsi contrôler la proportion des pores ouverts et même le moment où les pores fermés s'ouvrent. Ce contrôle se fait en modifiant la quantité et la nature du plastifiant, de manière à vérifier le degré de plastification et la durée pendant laquelle le polymère est plastifié. La quantité nécessaire varie avec le polymère, le propellant et le type du produit à préparer. Étant donné le nombre de variables, un tâtonnement empirique doit se faire pour chaque cas.

On mélange le polymère avec le propellant liquéfié, un plastifiant et/ou un solvant volatil pour le polymère ou un liquide qui, en présence des autres composants, a une action de dissolution ou de plastification sur le polymère. On émulsifie le polymère dans l'eau sous une pression suffisante pour maintenir le propellant à l'état liquide. Par une réduction de la pression suffisante pour vaporiser le propellant on obtient un produit mousseux. On ajoute à l'eau un agent moussant ou un stabilisant de mousse avant ou après le gonflement. Une matière additionnelle peut être présente, mais ce n'est pas indispensable; elle est avantageuse si elle agit sur la plasticité ou la solubilité du polymère, la viscosité et la stabilité de l'éulsion ou la stabilité de la mousse. On examine le produit et on détermine le nombre de pores formés et ouverts. S'il y a trop de pores fermés, on augmente la plasticité du polymère ; dans le cas contraire, on réduit la plasticité. On peut aussi déterminer la quantité de la phase aqueuse qui est exprimée du produit.

On prépare les éulsions huile-dans-l'eau de l'invention en mélangeant l'eau, le propellant, des grains du polymère, l'agent moussant et d'autres ingrédients éventuels ; on dissout le polymère dans le propellant et on disperse la solution obtenue dans la phase aqueuse. On peut mélanger un latex aqueux du polymère avec l'agent moussant et le propellant ;

BAD ORIGINAL

on dissout les particules dispersées du polymère et on disperse la solution dans la phase aqueuse.. L'agent moussant peut se trouver dans le latex avant l'addition du propellant. Le polymère peut être dissous dans le propellant et la solution est ensuite dispersée dans la phase aqueuse contenant l'agent moussant.

Il est avantageux d'allonger le temps de la dissolution du polymère dans le propellant si on se sert de grains de polymère ou de latex de polymère comme matière première. La dissolution peut être lente et un vieillissement des émulsions donne un meilleur produit : on ne sait pas encore pourquoi. La viscosité peut être un facteur du vieillissement étant donné qu'elle diminue avec le vieillissement.

Le propellant à utiliser dans la présente invention peut être n'importe quel composé organique bouillant en-dessous de 7° C sous la pression atmosphérique et inerte vis-à-vis du polymère et des matières additionnelles éventuellement présentes. Ce sont des hydrocarbures comme le propane, le n-butane et l'isobutane. On se sert aussi d'hydrocarbures halogénés tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de méthyle, le bromure de méthyle, le dichlorodifluorométhane (Propellant 12) le trichlorofluorométhane (Propellant 11) le 1,1-dichloro-1,1,2,2-tétrafluoroéthane (Propellant 114) le 1-chloro-1,1-difluoroéthane (Propellant 142B) le 1,1-difluoroéthane (Propellant 152A) le chlorodifluorométhane (Propellant 22) le 1-chloro-1,2,2-trifluoroéthane (Freon 115), l'octafluorocyclobutane (Freon C518) un mélange de dichlorodifluorométhane et de 1,1-difluoroéthane (Freon 500) un mélange de chlorodifluorométhane et de 1,-chloro-1,1-difluoro-2,2-trifluoroéthane (Freon 502).

L'invention s'applique à n'importe quel polymère soluble dans un des propellants envisagés plus haut ou qui peut être solubilisé par addition d'un tiers produit. Le polymère doit être filmogène pour former un produit cohérent par évaporation de la solution dans un propellant. On peut prendre des polymères thermoplastiques, des polymères thermolucrissables à un stade tel qu'ils soient solubles dans les propellants, des polymères capables de liaisons croisées solubles dans les Propellants. Pour ces deux derniers types, la polymérisation et les liaisons croisées se font pendant ou après la formation du produit gonflé. On peut employer des

polymères et des copolymères des acrylates d'alkyle ou de méthacrylates d'alkyle tels que le méthacrylate d'étyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le 5 copolymère 50/50 méthacrylate de butyle et d'isobutyle, le copolymère 25/75 méthacrylate de lauryle et d'isobutyle, le copolymère 50/70 méthacrylate de stéaryle et de t-butyle, le copolymère 50/50 méthacrylate d'éthyle et de n-butyle, des copolymères de composés acryliques et vinyliques tels que le copolymère 50/50 de vinyltoluène et de méthacrylate de t-butyle, 10 le terpolymère 50/35/15 de vinyltoluène, de méthacrylate de t-butyle et de méthacrylate de stéaryle, le copolymère 50/50 d'acrylate d'éthyle et d'acétate de vinyle, certains autres polymères de vinyle tels que l'acétate de polyvinyle, les copolymères de vinyltoluène et de butadiène, l'acétate de 15 vinyle carboxylé, certains dérivés cellulosiques tels que l'éthylcellulose, l'acétate de cellulose, le propionate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose et l'acétate-propionate de cellulose, certains polymères de silicone tel que le Silicone XC-20997.

20 Les polymères qui peuvent être durcis par polymérisation chimique ou par radiation comprennent les prépolymères d'uréthane, les polyesters non saturés tels que les résines alkydes non saturées et les polyoléfines tels que le polybutylène et le poly-2-méthylbutène-1.

25 Les polymères doivent avoir un poids moléculaire compris entre 10.000 et 1.000.000. Les polymères de poids moléculaire inférieur à 10.000 n'ont pas la résistance mécanique suffisante pour former des produits gonflés cohérents. Les polymères de poids moléculaire supérieurs à 1.000.000 sont 30 insolubles dans les propellants. On préfère les polymères de poids moléculaires compris entre 25.000 et 500.000.

35 Les proportions relatives et la nature du propellant et du polymère déterminent les propriétés du produit gonflé. Le mélange doit, en l'absence d'eau, être chassé d'un bidon à aérosol pour former une mousse cohérente. Si la proportion de polymère est trop faible (généralement la proportion de polymère n'est pas inférieure à 10 % du poids total de la phase huileuse) on ne parvient pas à obtenir un produit gonflé cohérent et si celui-ci se forme, il se désagrège facilement. On obtient généralement une masse 40

mousseuse spongieuse et collante . Si la proportion de polymère est trop forte, on se trouve devant d'autres difficultés dues à la viscosité élevée des solutions dans les propellants (ce qui altère la nature de la mousse et la souplesse du produit obtenu). De plus, s'il se produit une séparation des phases de l'émulsion, il n'y a pas moyen de faire la réémulsion par agitation à la main.

Généralement, le mélange contient un maximum de polymère égal à 50 % du poids total du mélange. Cependant 10 la teneur en polymère peut atteindre 70 % quand le poids moléculaire et la solubilité dans le propellant le permettent.

En plus du propellant et du polymère qui sont les constituants essentiels de la phase propellant, celle-ci peut contenir des solvants additionnels peu volatils ou non 15 volatils; ce sont des solvants ou des co-solvants du polymère ou d'autres matières additionnelles. Il peut y avoir aussi des plastifiants, des matières colorantes, des charges, des agents de polymérisation si le polymère est partiellement polymérisé pour achever la polymérisation une fois que le 20 produit a sa forme définitive.

Il est à recommander que les composants liquides de la phase propellant qui ne sont pas des propellants mais qui sont ajoutés pour dissoudre le polymère, ne dépassent pas deux fois le poids du polymère et dans la plupart des cas 25 ne dépassent pas le poids du polymère. En général, le poids de ces solvants ne dépasse pas le poids de propellant présent dans le mélange. Cependant la quantité exacte qui peut être admise dépend de la concentration du polymère dans la phase propellant et de la solubilité du polymère.

Les liquides ayant un point d'ébullition supérieur à celui du propellant modifient la structure du produit gonflé. Si ce sont des solvants pour le polymère, ils peuvent aussi plastifier celui-ci pendant la période comprise entre la volatilisation du propellant et l'élimination 35 complète des solvants moins volatils. Cette plastification transitoire favorise la configuration du produit et la formation d'une proportion élevée de pores fermés et non rompus.

Des exemples de solvants bouillant à 7° C ou au-dessus comprennent le dichloro-fluorométhane, le

trichlorofluorométhane, le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-éthane, le 1,2-dibromo-1,1,2,2-tétrafluoroéthane, le 1,1,2,2-tétrachloro 1,2-difluoroéthane, le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le benzène, le toluène, le xylène, la méthyl-isobutyl-cétone, 5 le chloroforme, le méthyl-chloroforme, le chlorure de méthylène, le 1,1,1-trichloroéthane et le perchloroéthylène.

On introduit éventuellement des plastifiants qui sont choisis d'après la composition du polymère. Quand ils ne sont pas volatils, ils assouplissent le produit gonflé. 10 Parmi les plastifiants on peut citer le phtalate de butyle, le glycolate de butyle, le citrate de tributyle, le phosphate de tricrésyle, le tartrate de dibutyle, l'azélate de di-2-éthylhexyle, le biphenyle chloré et l'abietate de méthyle.

Les charges servent à diluer le polymère et 15 à modifier les propriétés physiques du produit gonflé. Les charges sont généralement de très petites dimensions bien que l'on puisse employer des matières fibreuses. Des charges convenables sont, par exemple, la chaux, le talc, la silice, la terre de diatomées, l'argile, l'amiante, le silicate de magnésium, 20 le silicate de calcium, la kaopolite, le polyéthylène en poudre et le polystyrène en poudre. Le poids des charges varie entre 0 et 300 % du poids du polymère. Des agents colorants, tels que les pigments et les teintures sont parfois ajoutés à raison de 0 à 10 % du poids du polymère.

25 La phase propellant du mélange de l'invention peut être une solution homogène dans laquelle tous les éléments présents sont solubles et/ou miscibles l'un dans l'autre. Dans ce cas, toute matière additionnelle est dissoute avec le polymère et est déposée dans les pores du produit fini. Tout 30 liquide non propellant est également déposé dans les pores s'il est insoluble dans le polymère. Toute matière additionnelle dissoute dans ce liquide se retrouve dans le liquide déposé dans les pores du produit gonflé.

35 Les émulsions huile-dans-l'eau selon la présente invention se composent généralement de deux phases liquides ; l'une d'elles, la phase propellant est émulsionnée dans l'eau qui est la phase continue. Il peut y avoir plusieurs phases huileuses, partiellement ou totalement non-miscibles entre elles. La phase aqueuse continue peut renfermer une 40 solution liquide de la matière additionnelle. Quand le propellant

est volatilisé et que le produit gonflé est formé, la solution de la matière additionnelle se dépose dans les pores.

Une matière additionnelle solide peut être dispersée dans la phase propellant ou dans la phase aqueuse.

5 Elle est déposée dans les pores du produit en même temps que la phase aqueuse. De préférence, la matière additionnelle solide doit être mouillée par l'eau, elle reste dispersée dans cette phase et peut être exprimée des pores sous forme de dispersion.

Les agents moussants ou stabilisants la
10 mousse sont des produits tensio-actifs solubles dans l'eau. La phase aqueuse peut contenir un ou plusieurs de ces produits tels que savons et produits tensio-actifs anioniques synthétiques ou savons et produits tensio-actifs non-ioniques, ou encore des composés anioniques, cationiques et non-ioniques. L'ouvrage de
15 Mc Cutcheons "Detergents and Emulsions Annual, 1970" publié par The Allured Publishing Company, Ridgewood, N.J. donne une liste de produits tensio-actifs qui conviennent pour la présente invention.

Comme non-savons anioniques convenables,
20 on cite les alkyl sulfates tels que le laurylsulfate de sodium, les alkyl aryl sulfonates tels que les polypropylène benzène ou toluène-sulfonates de sodium et les kéryl benzène ou toluène sulfonates de sodium ; les phénols sulfatés éthoxylés tel que le sel d'ammonium de l'éthoxy-nonyl phénol sulfaté préparé par
25 condensation du nonylphénol avec 5 moles d'oxyde d'éthylène; les esters d'acides gras de taurine tels que le palmitic ou l'oléic méthyl tauride de sodium ; les esters d'acides gras supérieurs ou d'hydroxyéthane sulfonates tels que l'oléate de l'hydroxyéthane sulfonates de sodium, le lauroyl sarcosinate de sodium, le stéaroyl lactate de sodium, le dioctyl sulfosuccinate de sodium, le lauroyl iséthionate de sodium et le lauroyl sulfoacétate de sodium. Convient également les non-savons non-ioniques tels que les esters de polyéthylèneglycol des acides gras supérieurs, les polyéthanoxyesters des acides
30 laurique, myristique, palmitique et stéarique, les polyéthanoxy-éthers des alcools laurylique, cétylique, oléylque et de l'alcool de lanoline, les polyéthanoxyéthers des alkylphénols tels que les produits de condensation des octyl- et nonyl-phénols avec 5 à 50 moles d'oxyde d'éthylène; les condensats
35 d'oxyde d'éthylène avec les esters des acides gras supérieurs

de sorbitan tel que polyéthanoxyester de sorbitan-monostéarate, les polyétharoxyl-polypropanoxy polyols. Le bromure de cétyltriméthylammonium est un non-savon cationique à utiliser.

Dans ce qui précède le mot "savon" désigne
5 un sel de métal alcalin, d'ammonium ou d'une amine des acides
gras supérieurs, saturés ou non saturés contenant de 8 à 26
atomes de carbone tels que les acides caprique, caprylique, laurique,
myristique, palmitique, stéarique, oléique, linoléique,
linolénique, arachidique, béténique, margarine, tridéchoïque et
10 cérotique, ainsi que les mélanges de tels acides se trouvant
dans les graisses, huiles, cires et résines naturelles tels que
les savons des acides gras de l'huile de noix de coco, du
saindoux, de l'huile de poisson, de la cire d'abeilles, de l'huile
de palme, de l'huile de sésame, de l'huile d'arachide, de l'huile
15 d'olive, de l'huile d'amandes, de l'huile de maïs, de l'huile
de babassu, de l'huile de colophane, de l'acide abiétique et
de diverses graisses.

Ces savons et tensio-actifs synthétiques sont
des agents émulsionnats hydrophiliques et possèdent une
20 tendance prononcée à la formation d'émulsions huile-dans-l'eau.
Ils contribuent donc au maintien de ces émulsions.

Des gommes solubles dans l'eau, naturelles
ou synthétiques ont une action moussante. Ce sont notamment
la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose de sodium, le
25 sulfate de cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, l'hydroxyméthyl-
cellulose, la gomme de guar, la polyvinyl pyrrolidone, les
alginates, l'alcool polyvinylique, la gomme arabique, la gomme
tragacanthe, la gomme de karaya, les acides polyacryliques et
leurs sels tels que le polyacrylate d'ammonium, les polypeptides
30 et leurs dérivés.

Si l'agent moussant ou le stabilisant de la
mousse est trop efficace et produit une mousse excessive ou
trop stable on ajoute un ou plusieurs solvants solubles dans
l'eau. Une trop forte concentration de semblable solvant réduit
35 et même étouffe la formation de la mousse. En général, la
quantité de solvants anti-mousse est comprise entre 25 et 50 %
du poids de la phase aqueuse. Des exemples de solvants organiques
solubles dans l'eau employés dans ce but sont les alcools
méthylique, éthylique, isopropylique, n-propyle et t-butylque,
40 l'acétone et la glycérine. La formation de mousse dans la

phase aqueuse peut être inhibée par un excès d'agents moussants au-delà d'une certaine limite.

Le solvant organique soluble dans l'eau se répartit entre la phase gazeuse et la phase propellant. Il peut en résulter un changement de solubilité du polymère, de la viscosité de la phase propellant et de la plasticité du polymère. Ces changements sont avantageux ou désavantageux suivant les cas.

Le poids de la phase aqueuse dans le mélange de l'invention est limité par différents facteurs. La limite inférieure est la quantité d'eau nécessaire pour former une émulsion huile-dans-l'eau. Généralement, c'est au moins 10 % du poids total de l'émulsion, le plus souvent, il faut au moins 25 %. La limite supérieure est fixée par la proportion qui empêche la formation d'un produit gonflé cohérent. Si la phase aqueuse forme une mousse instable, celle-ci mouillera prématûrément le polymère qui ne formera pas un produit cohérent mais une masse visqueuse et humide. La phase aqueuse ne dépassera pas 75 % du poids total de l'émulsion et généralement, elle sera inférieure à 60 % de ce poids.

La quantité d'agent moussant présent dans la phase aqueuse n'est pas un point important. Elle peut être de 0,01 % en poids et atteindre 20 % et même plus.

On ajoute éventuellement au mélange de l'invention une matière additionnelle pouvant être dissoute ou dispersée dans la phase aqueuse. Cette matière ne doit pas attaquer les constituants des deux phases, elle se retrouve dans les pores du produit gonflé soit sous forme de solution, soit sous forme de suspension.

La composition de cette matière additionnelle est fort variable. Si pour obtenir le même effet, on a le choix entre plusieurs matières, on préfère celle qui est relativement insoluble dans le polymère et très soluble dans l'eau.

L'agent moussant agit parfois comme matière additionnelle étant donné que beaucoup de solutions de tensio-actifs moussants ont des actions détergentes. Ainsi le lauryl-sulfate de sodium est un meilleur agent de lavage que le sel de l'acide oléique éthoxylé. Une solution aqueuse d'un non-savon cationique tel que le bromure de céthyltriméthylammonium possède des propriétés antiseptiques et désodorisantes.

M'importe quelle matière additionnelle peut se

trouver dans la solution aqueuse dans le but de réaliser des actions voulues. Le glycérol et les glycols aliphatiques inférieurs servent comme humidifiants, humectants et lubrifiants cosmétiques. Le chlorhydrate de pramoxine est un anesthésique local. Le chlorhydroxyde d'aluminium (5/6 basique) est un astringent et un anti-transpirant. Les alcools et les glycols sont ajoutés à la solution aqueuse pour augmenter la solubilité de certaines matières additionnelles, peu solubles dans l'eau. Des concentrations relativement élevées de tensio-actifs organiques permettent de dissoudre des composés insolubles dans l'eau. Des solides insolubles hydrophiliques tels que la silice utilisée comme abrasif sont de préférence dispersées dans la phase aqueuse.

Un liquide qui est normalement dans la phase propellant mais qui n'est pas compatible avec le polymère peut constituer une matière additionnelle. Quand le produit gonflé est formé, ce liquide occupera les pores. Le diméthylpolysiloxane est incompatible avec la plupart des polymères et se séparera de cette manière. Ce silicone servira d'agent de polissage quand le produit gonflé est un tampon pour faire briller. Le liquide qui se sépare ainsi sert aussi de solvant pour d'autres matières additionnelles.

Dans une des réalisations de l'invention, on se sert d'une valve de "codispensation". Cette vanne permet le mélange et l'expulsion simultanée de liquides contenus dans deux compartiments. Ainsi, un compartiment contient une émulsion huile-dans-l'eau avec un réducteur; l'autre contient une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène : le produit expulsé est alors une ouate chaude. Si l'émulsion contient comme matière additionnelle des huiles essentielles telles que l'huile de palommier, le menthol ou le camphre, la chaleur provoquera la libération des ingrédients aromatiques, ce qui est avantageux médicalement.

Les produits gonflés de l'invention sont particulièrement utiles comme tampon pour application externe ou topique des cosmétiques de tous types pour le nettoyage, le graissage et la protection de la peau, les préparations hormonales, les produits anti-solaires, les crèmes blanchissantes, les démaquillants de fond de teint ou des yeux, les préparations "pre-shave" et "after-shave", les épilatoires, les produits

pour l'entretien, le renforcement et l'ondulation des cheveux, les préparations anti-pelliculaires, les produits pour bains, les vernis à ongles et produits pour leur enlèvement, les déodorants et anti-transpirants, les parfums, les savons pour 5 bébés et les cosmétiques hypoallergéniques. Les produits de l'invention sont utiles pour des savons et détergents synthétiques pour le lavage de la vaisselle, la lessive, la toilette personnelle, le nettoyage de l'argenterie, les shampooings, les savons et crèmes à raser, les laques, les teintures de cheveux. 10 Ils sont aussi utiles pour l'application des médicaments de tous genres, des désinfectants tels que les bactéricides et agents anti-fongiciques, les antibiotiques pour application externe, topique ou rectale comme les suppositoires.

Les produits de l'invention servent aussi 15 pour le polissage des meubles, des chaussures, des parquets et des automobiles. Ils peuvent nettoyer la vaisselle, la porcelaine et les matières plastiques. Quand ils contiennent des abrasifs comme matière additionnelle, ce sont des tampons de nettoyage.

Les médicaments qui peuvent être combinés. 20 avec les émulsions huile-dans-l'eau de l'invention comprennent les antihistaminiques, les sulfamides (comme sulfadiazine, sulfabenzamide, sulfacétamide, sulfanileamide, sulfapyridine, sulfathiazole, sulfapyrazine, sulfaguanidine, sulfaptalidine, sulfasuxidine, sulfaoxazole, sulfamylon, phtalsulfacétamide, N'2-(2-quinoalyl) sulfanilamide); des agents lipotropiques (méthionine, choline, inositol et bêta-sitostérol et leurs mélanges); des anesthésiques locaux (benzocaïne, chlorhydrate de pramoxine); des huiles essentielles (menthol, eucalyptus, eugénol); des sels de pénicilline (potassium pénicilline G, procaïne, pénicilline G, 25 l-éphénamine pénicilline G, dibenzylamine pénicilline G et d'autres sels de pénicilline décrits dans le brevet américain US 2 627 491, phénoxyméthylpénicilline et ses sels); d'autres agents antibiotiques (streptomycine, dihydrostreptomycine, bacitracine, polymyxine, tyrothricine, érythromycine, chlorotétracycline, oxytétracycline, tétracycline, oléandomycine, 30 chloramphénicol, magnamycine, novobiocine, cyclostérine et néomycine) des vitamines (vitamines A, A₁, B₁, B₂, B₆, B₁₂ et analogues, acide folique et dérivés, vitamines C, D₂, D₃ et E) 35 des hormones (cortisone, hydrocortisone, 9-alpha-fluorocortisone, 40 9-alpha-fluorohydrocortisone, prednisone et prednisolone) des

agents anaboliques (11, 17-dihydroxy-9-alpha-fluoro-17-méthyl-4-androstène-3-one et 17-alpha-éthyl-19-nortestostérone) à d'autres agents antimicrobiens (myccstatine, mercurichrome, iodé, méthiolate, hexachlorophène, tribromosalicylanilide, trichloro-carbanilide et acide undécylénique).

Ces médicaments sont préparés sous forme de solutions ou d'élixirs selon les formulations habituelles. Les solutions aqueuses et alcooliques sont les plus employées. La quantité de médicament introduit n'a pas d'importance, elle varie, suivant les besoins, entre 0,02 et 15 %.

La plupart des composés organiques utilisés dans les lotions cosmétiques tels que les huiles minérales et les esters gras sont des plastifiants pour certaines résines. Il faut alors veiller à ce que le mélange du polymère et du produit organique convienne pour la préparation d'un produit gonflé convenable.

Dans une réalisation de l'invention, on se sert d'une vanne de "codispensation" qui permet le mélange et l'expulsion simultanée des liquides contenus dans deux compartiments. Ainsi, un compartiment contient une émulsion huile-dans-l'eau formant le produit; l'autre contient le cosmétique ou une matière additionnelle.

Les mélanges de propellant émulsionnés huile-dans-l'eau sont transformés en polymères gonflés quand le propellant se vaporise. Cela se fait facilement en conservant l'émulsion dans un récipient fermé sous une pression suffisante pour maintenir le propellant à l'état liquide. On peut conserver l'émulsion huile-dans-l'eau sous une pression supérieure à celle du propellant et cela pour faciliter l'expulsion de l'émulsion. À cause de la grande volatilité des propellants employés, le polymère gonflé n'est pas collant à moins que l'on ajoute un plastifiant ou un solvant non propellant. Si le produit doit adhérer à une surface, une certaine adhérence est nécessaire. Dans le cas d'un solvant qui se vaporise plus lentement que le propellant, cette adhérence est transitoire et persiste jusqu'à ce que tout le solvant soit disparu. Une adhérence excessive est généralement indésirable.

Si le mélange a été préparé pour faire un produit avec une forte proportion de pores fermés, on injecte l'émulsion dans un espace réduit (de préférence un moule)

l'opération se fait à la température ambiante sans une pression extérieure. Le produit obtenu est un objet moulé.

Si l'éulsion huile-dans-l'eau est éjectée dans l'atmosphère, le produit gonflé a une forme irrégulière. Selon une réalisation de l'invention, on éjecte l'éulsion sur la paume de la main pour former un tampon de grandeur voulue, contrôlée par la durée de l'éjection. Les mélanges de l'invention sont avantagusement conservés dans des bidons à aérosols de type normal. On actionne la vanne d'une main et on recueille le produit sur l'autre. Le produit est prêt à l'emploi quelques secondes. Initialement, il est flexible parce qu'il reste une fraction du propellant même si on n'a pas ajouté de plastifiant.

Dans une autre réalisation, la vanne du récipient est en forme de disque ou d'hémisphère de sorte qu'elle fait l'effet d'un moule pour le produit gonflé.

Le produit gonflé peut être étendu et comprimé dans une certaine limite aussitôt qu'il est formé. On obtient ainsi des recouvrements ou des couches. On peut, par exemple, préparer une couche contenant un médicament qui, appliquée sur la peau libérera le médicament pendant une longue période.

Etant donné que les éulsions sont rapidement transformées en produits gonflés, ils ne peuvent pas s'étendre ni couler. Sous ce rapport, ils diffèrent des aérosols pour peintures et vernis dans lesquels le solvant disparait lentement de sorte qu'ils peuvent être coulés et étendus en un film de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur. Ils diffèrent aussi des produits extensibles décrits dans le brevet américain US 3 419 506 de Gander.

Avant leur expulsion du récipient de stockage, les mélanges éulsionnés doivent être coulables. La viscosité n'a pas d'importance et ne doit pas être fixée d'une manière précise pourvu que les mélanges soient suffisamment fluides pour être expulsés du récipient sous pression. La viscosité est donc comprise entre un liquide coulant facilement et un mélange coulant difficilement ou un mélange thixotropique ressemblant à un gel.

Quand la phase propellant reste uniformément répartie dans l'eau, la viscosité peut atteindre 1.000.000 cP à la température ambiante. D'autre part, l'éulsion a tendance à se briser et à se déposer, c'est pourquoi il faut agiter le

récipient avant l'expulsion de l'émulsion. Il faut alors que la viscosité ne dépasse pas 50.000 cP et de préférence soit inférieure à 10.000 cP à la température ambiante.

Quand le propellant a une tension de vapeur suffisante, il servira pour l'expulsion de l'émulsion. Si la tension de vapeur est insuffisante, il faut ajouter un gaz pressurisant tel que l'azote, le dioxyde de carbone ou un oxyde d'azote. A cause de la réglementation (américaine) la pression dans les aérosols ne peut pas dépasser 10 kg:cm² : le propellant sera choisi en conséquence.

Les mélanges émulsionnés de l'invention selon des techniques connues. On mélange les matières solides et normalement liquides jusqu'à homogénéité. On met la quantité nécessaire dans des bidons à aérosols. On y introduit sous pression le propellant et on ferme les bidons que l'on agite jusqu'à dissolution du polymère et composition uniforme. On peut aussi mettre tous les ingrédients dans un autoclave ; quand l'émulsion est formée, on introduit celle-ci dans des bidons à aérosols. Pour accélérer la dissolution du polymère on peut chauffer les mélanges.

Dans une autre réalisation, le bidon à aérosols est séparé par un piston ou un soufflet. On a, d'une part, le mélange de l'invention qui est expulsé par une vanne et d'autre part, un propellant complémentaire qui peut être un gaz tel que l'azote ou un autre propellant. Ce dispositif est préférable parce qu'il y a toujours la même pression dans le bidon. De semblables bidons sont décrits dans les brevets américains US 2 815 152, 3 245 591 et 3 407 974.

Les exemples suivants qui ne sont pas limitatifs décrivent quelques réalisations de l'invention.

EXEMPLES 1 à 3 -

On prépare des émulsions huile-dans-l'eau qui se transformeront en tampons de nettoyage.

La phase aqueuse contient 2 pour cent en poids de triéthanolamine lauryl sulfate et 98 pour cent d'eau.

Les solutions de Eliolite VTAC (copolymère de vinyltoluène et d'acrylate) dans les propellants 11 et 12 ont les compositions suivantes :

		Parties en poids		
		1	2	3
	Exemple N°			
	<u>Phase Propellant</u>			
	Pliolite VTAC	30	30	30
5	Propellant 11	37	37	37
	Propellant 12	35	35	35
	<u>Phase aqueuse</u>	40	60	80

On mélange les ingrédients dans les proportions indiquées et on les chauffe dans des bidons à aérosols pour former une émulsion huile-dans-l'eau. On expulse les émulsions que l'on recueille sur la paume de la main et on en forme des tampons.

L'émulsion de l'exemple 1 donne une mousse plastique qui paraît sèche au toucher mais qui par pression laisse échapper une solution de laurylsulfate de triéthanolamine moussant facilement et pouvant servir de shampooing.

Les émulsions des exemples 2 et 3 donnent des tampons ayant plus de pores ouverts d'où la solution moussante s'échappe facilement.

20 EXAMPLE 4 -

On prépare une émulsion huile-dans-l'eau qui se transforme en un shampooing non moussant.

La phase aqueuse contient 5 parties en poids de Brij 30 (éther de polyoxyéthylène lauryle contenant 4 moles d'oxyde d'éthylène par mole) et 95 parties d'eau.

La phase propellant a la composition suivante : (parties en poids) Pliolite VTAC 30 p. ; Propellant 11 37 p. et Propellant 12 35 p. On y ajoute 60 p. de la phase aqueuse.

On opère comme précédemment. On obtient un tampon léger, pelucheux et cohérent d'où on peut exprimer une solution ayant de bonnes propriétés détergentes à cause de la présence de l'éther de polyoxyéthylène lauryle.

EXAMPLE 5 -

On prépare une émulsion huile-dans-l'eau formant un shampooing avec de bonnes propriétés de savonnage et de lavage. La phase aqueuse contient 5 parties de laurylsulfate de triéthanolamine et 95 parties d'eau.

La phase Propellant contient 30 parties de Pliolite VTAC, 37 parties de Propellant 11 et 35 parties de Propellant 12.

On émulsifie le mélange sous pression et on le met dans des bidons à aérosols. Quand l'émulsion est chassée du bidon, on obtient un tampon gonflé cohérent qui après une minute ou deux devient ferme et tenace. Quand il est passé sur une surface le tampon exécute la solution de laurylsulfate de triéthanolamine qui possède de bonnes propriétés de savonnage et de lavage.

EXEMPLES 6 et 7 -

On prépare deux phases aqueuses de compositions suivantes :

	Parties en poids	
Exemple N°	6	7
Brij 30	5	5
Isopropanol	7,5	15
Eau	92,5	85

On prépare deux solutions de propellant contenant 28,5 parties de AYAT (résine d'acétate de polyvinyle) et 55 parties de Propellant 142B. On mélange ces solutions avec les phases aqueuses précédentes 45 parties en poids; on émulsifie pour former des émulsions huile-dans-l'eau et on emballé dans des bidons à aérosols. Quand l'émulsion est expulsée on obtient sur la paume de la main des tampons cohérents qui par pressage donnent une solution détergente. Le tampon de l'Exemple 6 est moins plastifié que celui de l'Exemple 7 et possède une plus grande résistance au frottement. Les deux solutions aqueuses ont de bonnes propriétés de lavage.

EXEMPLES 8 et 9 -

On prépare deux solutions aqueuses de compositions suivantes :

	Parties en poids	
Phase aqueuse		
Exemple N°	8	9
Brij 30	5	5
Isopropanol	27	47,5
Eau	68	47,5

On prépare une solution de 40 parties de BAB-451 dans 110 parties de Propellant 142B. On mélange 75 parties de cette solution avec 45 parties de chacune des phases aqueuses. On emballé les émulsions huile-dans-l'eau dans des bidons à aérosols.

5 L'émulsion de l'exemple 8 donne un tampon cohérent de forme irrégulière, très fibreux et ayant beaucoup de pores ouverts. L'émulsion de l'Exemple 9 donne un tampon plus cohérent de forme régulière, beaucoup plus résistant et de structure fibreuse à pores ouverts. La solution aqueuse exudée des deux tampons a de bonnes propriétés de lavage.

EXEMPLES 10 et 11 -

10 On prépare une solution aqueuse contenant 3,6 parties de laurylsulfate de triéthanoclamine, 38 parties d'alcool éthylique à 95 % et 58,2 parties d'eau.

- On prépare des solutions de Propellants

	Parties en poids	
Exemple N°	10	11
Alcool oléyle	3,5	7
Elvacite 2045	22	22
Propellant 114	77	77
Propellant 12	28	28

15 L'Elvacite 2045 est un méthacrylate de polyisobutyle.
20 On mélange la solution de Propellant de l'Exemple 10 avec 56,5 parties de la solution aqueuse. On mélange la solution de Propellant de l'Exemple 11 avec 53 parties de la solution aqueuse. On opère de manière connue.

25 L'Exemple 10 donne un tampon gonflé cohérent et humide à structure ouverte. L'exemple 11 donne un tampon plus souple de structure moins ouverte. La solution de laurylsulfate de triéthanolamine, exprimée des tampons, a de bonnes propriétés moussantes sert comme agent de nettoyage antiseptique.

EXAMPLE 12-

30 On prépare une phase aqueuse contenant 19 parties d'eau, 19 parties d'alcool éthylique à 95 %, 4,5 parties de propylèneglycol et 2 parties de Brij 30.

35 On prépare une phase Propellant contenant 22 parties d'Elvacite 2C45, 59 parties de Propellant 114, 55 parties de Propellant 12, 24 parties d'huile minérale et 1,5 parties d'alcool hexadécylque.

On mélange ces deux phases avec 9 parties de chlorohydroxyde d'aluminium 5/6 basique.

40 En opérant comme précédemment, on obtient un tampon qui paraît sec au toucher mais qui, par compression

laisse couler une solution aqueuse. Le tampon est astringent et anti-transpirant.

EXEMPLE 15 -

On prépare une solution aqueuse à partir de 1,2 parties de laurylsulfate de triéthanolamine et 56 parties d'eau. A cette solution, on ajoute 2 parties d'un complexe polyvinyl pyrrolidone-iode à 10 % d'iode.

On prépare une solution de Propellant contenant 30 parties de Pliolite VTAC, 37 parties de Propellant 11 et 35 parties de Propellant 12.

On opère comme précédemment et on obtient un tampon humide au toucher et libérant la dispersion aqueuse du complexe polyvinyl pyrrolidone-iode. Le tampon peut être appliqué comme désinfectant sur les blessures, coupures, etc.

EXEMPLE 14 -

On prépare une phase aqueuse contenant 3 parties de Tween 20 et 45 parties d'eau. On y ajoute 12 parties de chlorohydroxyde d'aluminium 5/6 basique.

On prépare une solution de 30 parties de Pliolite VTAC, 37 parties de Propellant 11 et 35 parties de Propellant 12.

On opère comme précédemment et on obtient un tampon sec au toucher et qui par pression laisse couler une solution aqueuse. Le tampon sert comme astringent et anti-transpirant.

EXEMPLE 15 -

On prépare une solution aqueuse à partir de 23 parties d'eau et 11 parties d'alcool éthylique à 95 % dans lequel on a dissous 0,4 partie de Tween 20.

On prépare une solution de propellant contenant 22 parties d'Elvacite 2045, 39 parties de Propellant 114, 35 parties de Propellant 12, 2,7 parties d'alcool oléyle, 32 parties d'huile minérale 350 SSU et 5,4 parties d'huile parfumée.

On opère comme précédemment et on obtient un tampon humide qui exsude sans pression une huile parfumée. Le tampon peut être frotté sur le corps après la douche ou le bain.

EXEMPLE 16 -

On prépare une phase aqueuse à partir de 22 parties d'eau, 12 parties d'alcool éthylique à 95 %, 14 parties de 1,3-butylèneglycol, 3 parties d'alcool oléyle et 2,5 parties

de Brij 30.

On prépare une solution de propellant contenant 33 parties de méthacrylate d'isobutyle de poids moléculaire d'environ 100.000, 39 parties de Propellant 114, 5 35 parties de Propellant 12 et 21,5 parties d'huile minérale 190 SSU à 25° C.

On mélange les deux phases en opérant comme précédemment et on obtient un tampon de toucher humide qui exsude sans pression un liquide contenant les alcools et une 10 émulsion de l'huile minérale dans le polyoxyéthylène lauryl éther. Le tampon sert comme cosmétique humidifiant pour la peau.

EXEMPLE 17 -

On prépare une phase aqueuse à partir de 31 parties d'eau, 19 parties d'alcool éthylique à 95 %, 2 parties 15 de laurylsulfate de triéthanolamine et 7 parties d'alcool oléyle. On y ajoute en dispersion 1 partie de nicotinate de méthyle.

On prépare une solution de propellants contenant 22 parties d'Elvacide 2045, 77 parties de Propellant 20 114 et 28 parties de Propellant 12.

On prépare un tampon selon la méthode décrite plus haut. Le tampon qui exsude un liquide contenant le nicotinate de méthyle, est en même temps rubéfiant et contre-irritant.

Par vieillissement du mélange pendant 4 à 6 25 semaines dans les bidons à aérosols on obtient des tampons d'une texture et d'une cohésion supérieures.

EXEMPLE 18 -

On prépare une phase aqueuse à partir de 21 parties d'eau, 1 partie de menthol et 2,3 parties de Brij 30.

50 On prépare une solution contenant 20 parties d'acétate de cellulose EAB 451-1 et 55 parties de Propellant 142B.

On mélange ces solutions sous pression dans des bidons à aérosols. On les place pendant une nuit dans une étuve à 60° C. On agite de nouveau les bidons pour former une 35 émulsion huile-dans-l'eau.

On opère comme précédemment. Le tampon obtenu contient une solution antiseptique de menthol et peut servir pour le traitement du psoriasis.

EXEMPLE 19 -

40 On prépare une phase aqueuse à partir de 21 parties d'eau, 21 parties d'alcool isopropylique, 1 partie de

résorcinol et 2,5 parties de Brij 30.

On prépare une solution contenant 20 parties d'acétate de cellulose EAB 451-1 et 55 parties de Propellant 142B.

5 On opère comme précédemment. On obtient un tampon gonflé qui exsude facilement une phase aqueuse contenant de l'alcool isopropylique, du résorcinol et du polyoxyéthylène lauryl éther. Ce dernier agit pour nettoyer et sécher la peau, tandis que le résorcinol combat l'irritation.

10 EXEMPLE 20 -

On prépare une phase aqueuse à partir de 36 parties d'eau, 2,2 parties de Brij 30, 4,5 parties d'alcool isopropylique, 0,2 partie de chlorhydrate de pramoxine (qui est un analgésique) et 0,1 partie de chlorure de diisobutylphénoxyéthyldiméthylammonium (qui est un germicide).

15 On prépare une solution contenant 28, 5 parties d'acétate de polyvinyle NYAT et 55 parties de Propellant 142B.

20 On prépare de manière connue une émulsion huile-dans-l'eau que l'on met dans des bidons à aérosols. Par expulsion, on obtient des tampons.

25 Ces tampons sont secs au toucher. Par pression, ils laissent échapper une solution aqueuse germicide et analgésique. Les tampons sont utilisés avec succès pour le traitement des hémorroïdes.

REVENDEICATIONS

1.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau comprenant une phase aqueuse continue renfermant un agent moussant et un agent de dispersion et une phase discontinue 5 constituée par une solution d'un polymère synthétique filmogène dans un propellant bouillant en-dessous de 7° C sous la pression atmosphérique, émulsion formant par évaporation rapide à la pression atmosphérique un produit cohérent, volumineux, gonflé et ayant des pores ouverts et/ou fermés, émulsion contenant 10 aussi en solution ou en dispersion une matière additionnelle, les constituants de l'émulsion se déposent avec la phase aqueuse continue sur les parois des pores lorsque le propellant se vaporise et peuvent être séparés du produit gonflé.

2.- Emulsion huile-dans-l'eau de propellant 15 selon la revendication 1, dans laquelle le polymère synthétique est choisi dans le groupe comprenant les dérivés cellulosiques, les polymères et copolymères de vinyle.

3.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 2, dans laquelle le polymère de vinyle 20 est un méthacrylate.

4.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 2, dans laquelle le copolymère est un méthacrylate.

5.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau 25 selon la revendication 2, dans laquelle le poids de propellant est compris entre 10 et 60 % du poids du polymère synthétique.

6.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 1, dans laquelle le poids de la phase aqueuse est compris entre 15 et 75 % du poids total de l'émulsion.

50 7.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 1, dans laquelle la matière additionnelle est une poudre.

8.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau 35 selon la revendication 1, dans laquelle la matière additionnelle est une huile végétale, une huile minérale ou une huile de silicone.

9.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 1, dans laquelle la matière additionnelle 40 est un agent désinfectant, fongicide, fungistatique, curatif, détergent, antibiotique, antiseudorifique ou un déodorant.

10.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 1, dans laquelle la matière additionnelle est dissoute dans le propellant.

5 11.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 1, dans laquelle la matière additionnelle est en dispersion dans le propellant.

12.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 1, dans laquelle la matière additionnelle est dissoute dans la phase aqueuse.

10 13.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 1, dans laquelle la matière additionnelle est en suspension dans la phase aqueuse.

15 14.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 1, dans laquelle l'agent moussant est un produit tensio-actif organique ou une gomme soluble dans l'eau.

20 15.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 1, dans laquelle la phase aqueuse contient de l'alcool éthylique, de l'alcool isopropylique, du propylène-glycol, du 1,3-butylèneglycol ou de la glycérine.

25 16.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 1, conservée dans un récipient fermé capable de résister à la pression suffisante pour maintenir le propellant à l'état liquide et possédant une vanne pour l'expulsion rapide du propellant à la pression atmosphérique à la température ambiante, le récipient comportant un autre compartiment contenant une matière réagissant avec au moins un des constituants de l'émulsion.

30 17.- Emulsion de propellants huile-dans-l'eau selon la revendication 16, dans laquelle le récipient comporte un autre compartiment contenant un agent oxydant.

35 18.- Procédé pour faire varier les proportions relatives des pores ouverts et fermés d'un produit gonflé préparé à la pression atmosphérique et à la température ambiante à partir d'une émulsion huile-dans-l'eau comprenant une phase aqueuse continue et comme phase discontinue une solution d'un polymère synthétique dans le propellant volatil à la température ambiante, procédé qui consiste à mélanger la phase aqueuse avec un agent moussant et à ajouter au propellant un plastifiant pour augmenter la plasticité des films minces durant l'évapora-

tion du propellant, la résistance à la rupture des parois des pores et par conséquent la proportion de pores fermés, procédé consistant à déterminer les quantités d'agent moussant et de plastifiant pour obtenir la proportion voulue des pores ouverts et fermés.

19.- Procédé selon la revendication 18, dans lequel on limite la quantité de plastifiant pour rendre les parois des pores relativement rigides et cassants de manière à faire communiquer les pores entre eux.

10 20.- Procédé selon la revendication 18, dans lequel le plastifiant est un solvant de la résine.

15 21.- Procédé selon la revendication 18, dans lequel l'agent moussant diminue la tension superficielle de la phase aqueuse en dessous de celle nécessaire pour mouiller la résine, de sorte que lors de la volatilisation du propellant, les pores brisés ne peuvent pas se resoudre, ce qui augmente la proportion des pores ouverts.

20 22.- Procédé pour préparer un produit gonflé qui consiste à chasser d'un récipient fermé une émulsion de propellant huile-dans-l'eau selon la revendication 1, et à volatiliser le propellant à la pression atmosphérique et à la température ambiante de manière à gonfler le polymère synthétique et à former un produit gonflé contenant une matière additionnelle dans ses pores.

25 23.- Procédé selon la revendication 22, dans lequel pour l'expulsion de l'éulsion du récipient à aerosols on actionne la vanne de cet appareil d'une main pour recueillir sur l'autre un produit gonflé sous forme d'un tampon prêt à être appliqué sur une surface.

30 24.- Procédé selon la revendication 22, dans lequel on chasse l'éulsion dans un moule, on volatilise le propellant à la température ambiante sous la pression atmosphérique pour gonfler le polymère synthétique et obtenir un produit ayant la forme du moule et contenant la matière additionnelle dans ses pores.

35 25.- Procédé selon la revendication 22, dans lequel la matière additionnelle contient un agent moussant et un autre composé.

40 26.- Procédé pour mouler un produit gonflé dans lequel on chasse une éulsion huile-dans-l'eau d'un

5

récipient fermé dans un moule, à fermer ce moule, à volatiliser le propellant sous la pression atmosphérique et à la température ambiante pour gonfler le polymère synthétique et former un produit gonflé contenant la matière additionnelle dans ses pores.

10

27.- Procédé pour préparer un polymère synthétique gonflé ayant des pores ouverts et fermés dans lequel on forme sous une pression supra-atmosphérique une émulsion huile-dans-l'eau dont la phase continue contient une solution aqueuse d'un agent moussant et dont la phase discontinue est une solution du polymère synthétique dans un propellant volatil à la température ambiante, et on fait passer cette émulsion à la pression atmosphérique pour volatiliser le propellant et obtenir un produit gonflé ayant des pores ouverts et fermés.